

04.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 4 0 6 7 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 0 6 7 6]

出 願 人
Applicant(s): 住友精化株式会社

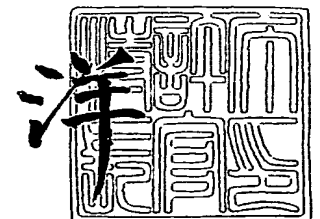
REC'D 26 NOV 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 191502
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 73/06
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区松見町 1 - 4 4 - 1 - 6 0 8
 【氏名】 神原 貴樹
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区荏田南 4 - 2 6 - 1 8
 【氏名】 山本 隆一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 住友精化株式会社大
 阪本社内
 【氏名】 北山 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研
 究所内
 【氏名】 藤本 信貴
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研
 究所内
 【氏名】 岡本 匡史
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研
 究所内
 【氏名】 藤掛 正人
【特許出願人】
 【識別番号】 000195661
 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
 【氏名又は名称】 住友精化株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081422
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 光雄
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106231
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 矢野 正樹
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 204804
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

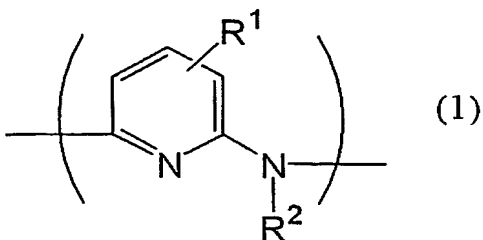
【包括委任状番号】 9701292

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) ;

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいピリジル基を示す。)

で表される構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類。

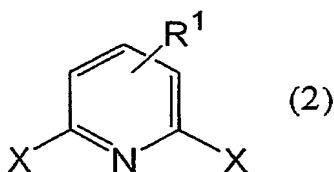
【請求項 2】

前記一般式 (1) において、 R^1 が水素原子であって、 R^2 がフェニル基またはピリジル基である請求項 1 に記載のポリアミノピリジン類。

【請求項 3】

下記一般式 (2) ;

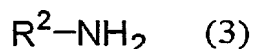
【化 2】



(式中、 R^1 は前記一般式 (1) と同様である。また、X はハロゲン原子を示す。)

で表される 2, 6 - ジハロゲノピリジン類と下記一般式 (3) ;

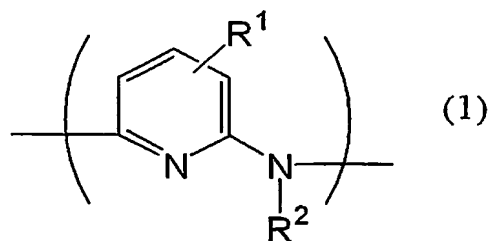
【化 3】



(式中、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。)

で表されるアミン化合物とを、パラジウム化合物とホスフィン化合物とを含む混合触媒と塩基の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (1) ;

【化 4】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいピリジル基を示す。)

で表される構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアミノピリジン類およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミノピリジン類およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、導電性樹脂として電池用活物質、高分子型有機エレクトロルミネッセンス材料等に用いられる新規なポリアミノピリジン類およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミノピリジン類は、コンデンサー、静電気防止剤、ICボード、電子ビームIC回路パターンニング等の導電機能を利用した用途、バッテリー、エレクトロルミネッセンス素子等の酸化還元機能を利用した用途、トランジスター、ダイオード、太陽電池等の電子デバイス機能を利用した用途、光伝導材料、高度光通信素子（非線形光学素子）、光コンピューター等の光機能を利用した用途の他、電磁波シールド材、プラスチック磁石等に利用されている。

【0003】

このようなポリアミノピリジン類としては、例えば、アミノピリジン類を酸化重合して得られるポリアミノピリジン類が知られている（特許文献1参照）。

しかしながら、アミノピリジンを酸化重合して得られるポリアミノピリジン類は、ピリジン環が様々な位置で結合したポリマーであり、一部分岐していたり、架橋しているため、種々の溶媒への溶解性が低く、その用途が著しく制限されている。したがって、種々の溶媒への溶解性に優れた新規なポリアミノピリジン類の開発が望まれている。

【特許文献1】特開昭61-85440号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、種々の溶媒への溶解性に優れた新規なポリアミノピリジン類およびその製造方法を提供することにある。

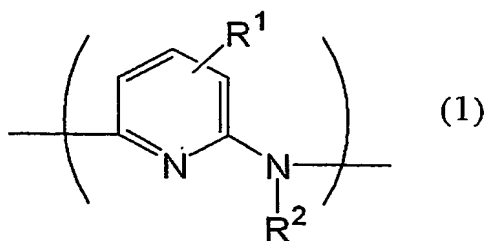
【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、下記一般式（1）；

【0006】

【化1】



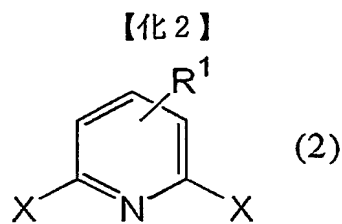
【0007】

（式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、水酸基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいピリジル基を示す。）

で表される構造単位を有し、数平均分子量が500～1000000の範囲であるポリアミノピリジン類に関する。

また、本発明は、下記一般式（2）；

【0008】

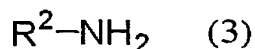


【0009】

(式中、 R^1 は前記一般式 (1) と同様である。また、X はハロゲン原子を示す。)
で表される 2, 6-ジハロゲノピリジン類と下記一般式 (3) ;

【0010】

【化3】

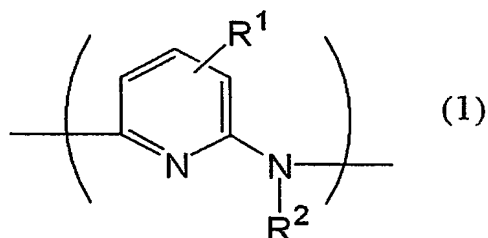


【0011】

(式中、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。)
で表されるアミン化合物とを、パラジウム化合物とホスフィン化合物とを含む混合触媒と塩基の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (1) ;

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいピリジル基を示す。)

で表される構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、種々の溶媒への溶解性に優れた新規なポリアミノピリジン類を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のポリアミノピリジン類は、上記一般式 (1) で表される化合物である。

上記一般式 (1) において、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいピリジル基を示す。

【0016】

炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

【0017】

アルカノイル基としては、メタノイル基、エタノイル基等が挙げられる。

【0018】

置換基を有してもよいフェニル基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-オクチルフェニル基、2-n-デシルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,4-ジ-n-ヘキシルフェニル基、2,4-ジ-n-オクチルフェニル基、2,4-ジ-n-デシルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、2-メタノイルフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、2-シアノフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-メタノイルフェニル基、4-カルバモイルフェニル基、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

【0019】

置換基を有してもよいピリジル基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、3-メチル-2-ピリジル基、3-エチル-2-ピリジル基、3-n-ヘキシル-2-ピリジル基、3-n-オクチル-2-ピリジル基、3-n-デシル-2-ピリジル基、5-メチル-2-ピリジル基、5-エチル-2-ピリジル基、5-n-ヘキシル-2-ピリジル基、5-n-オクチル-2-ピリジル基、5-n-デシル-2-ピリジル基、2-メチル-3-ピリジル基、2-エチル-3-ピリジル基、2-n-ヘキシル-3-ピリジル基、2-n-オクチル-3-ピリジル基、2-n-デシル-3-ピリジル基、4-メチル-3-ピリジル基、4-エチル-3-ピリジル基、4-n-ヘキシル-3-ピリジル基、4-n-オクチル-3-ピリジル基、4-n-デシル-3-ピリジル基、6-メチル-3-ピリジル基、6-エチル-3-ピリジル基、6-n-ヘキシル-3-ピリジル基、6-n-オクチル-3-ピリジル基、6-n-デシル-3-ピリジル基、3-メチル-4-ピリジル基、3-エチル-4-ピリジル基、3-n-ヘキシル-4-ピリジル基、3-n-オクチル-4-ピリジル基、3-n-デシル-4-ピリジル基、5-メチル-4-ピリジル基、5-エチル-4-ピリジル基、5-n-ヘキシル-4-ピリジル基、5-n-オクチル-4-ピリジル基、5-n-デシル-4-ピリジル基、3-ヒドロキシ-2-ピリジル基、3-メタノイル-2-ピリジル基、3-カルバモイル-2-ピリジル基、3-シアノ-2-ピリジル基、5-ヒドロキシ-2-ピリジル基、5-メタノイル-2-ピリジル基、5-カルバモイル-2-ピリジル基、5-シアノ-2-ピリジル基、2-ヒドロキシ-3-ピリジル基、2-メタノイル-3-ピリジル基、2-カルバモイル-3-ピリジル基、2-シアノ-3-ピリジル基、4-ヒドロキシ-3-ピリジル基、4-メタノイル-3-ピリジル基、4-カルバモイル-3-ピリジル基、4-シアノ-3-ピリジル基、6-ヒドロキシ-3-ピリジル基、6-メタノイル-3-ピリジル基、6-カルバモイル-3-ピリジル基、6-シアノ-3-ピリジル基、3-ヒドロキシ-4-ピリジル基、3-メタノイル-4-ピリジル基、3-カルバモイル-4-ピリジル基、3-シアノ-4-ピリジル基、5-ヒドロキシ-4-ピリジル基、5-メタノイル-4-ピリジル基、5-カルバモイル-4-ピリジル基、5-シアノ-4-ピリジル基等が挙げられる。

【0020】

本発明のポリアミノピリジン類の具体例としては、ポリ(2-(N-フェニル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-エチルピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-n-プロピルピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-n-ブチルピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-n-オクチルピリジン)、ポリ(2-(N-フェニル)アミノ-4-n-デシルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリジル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリジル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-3-ピリジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-3-ピリジル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-3-ピリジル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-4-ピリジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-4-ピリジル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-4-ピリジル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-

ー(N-3-メチル-2-ピリジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-メチル-3-ピリジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-3-メチル-4-ピリジル)アミノピリジン)等が挙げられる。

【0021】

本発明のポリアミノピリジン類の数平均分子量は、500~1000000であり、好ましくは1000~100000である。ポリアミノピリジン類の数平均分子量が500未満の場合、得られた溶液をコーティングやキャストリングする際に成膜性が悪化するおそれがある。また、数平均分子量が1000000を超える場合、溶媒への溶解性が悪化するおそれがある。

【0022】

本発明のポリアミノピリジン類の製造方法としては、2, 6-ジハロゲノピリジン類とアミン化合物とを、パラジウム化合物とホスフィン化合物とを含む混合触媒と塩基の存在下、反応させる方法等が挙げられる。

【0023】

前記2, 6-ジハロゲノピリジン類は、上記一般式(2)で表される化合物である。上記一般式(2)において、R¹は前記一般式(1)と同様である。また、Xはハロゲン原子を示す。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0024】

前記一般式(2)で表される2, 6-ジハロゲノピリジン類の具体例としては、2, 6-ジフルオロピリジン、2, 6-ジクロロピリジン、2, 6-ジブromoピリジン、2, 6-ジヨードピリジン、3-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-エチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-エチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-エチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-イソプロピル-2, 6-ジクロロピリジン、4-イソプロピル-2, 6-ジクロロピリジン、5-イソプロピル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-プロピル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-プロピル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-プロピル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-sec-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-sec-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-sec-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-tert-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-tert-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-tert-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-ペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-ペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-ペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-イソペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-イソペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-イソペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-ネオペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-ネオペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-ネオペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-ヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-ヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-ヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、3-イソヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-イソヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、5-イソヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-オクチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-オクチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-オクチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-デシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-デシル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-デシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-シアノ-2, 6-ジクロロピリジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジクロロピリジン等が挙げられる。中でも、入手しやすく経済的である観点から2, 6-ジクロロピリジンおよび2, 6-ジブromoピリジンが好適に用いられる。

【0025】

一方、前記アミン化合物は、上記一般式(3)で表される化合物である。上記一般式(

3) において、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。

【0026】

前記一般式 (3) で表されるアミン化合物の具体例としては、アニリン、2-メチルアニリン、2-エチルアニリン、2-n-ヘキシルアニリン、2-n-オクチルアニリン、2-n-デシルアニリン、4-メチルアニリン、4-エチルアニリン、4-n-ヘキシルアニリン、4-n-オクチルアニリン、4-n-デシルアニリン、2-ヒドロキシアニリン、2-メタノイルアニリン、2-カルバモイルアニリン、2-シアノアニリン、4-ヒドロキシアニリン、4-メタノイルアニリン、4-カルバモイルアニリン、4-シアノアニリン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、4-メチル-2-アミノピリジン、4-エチル-2-アミノピリジン、4-n-ヘキシル-2-アミノピリジン、4-n-オクチル-2-アミノピリジン、4-n-デシル-2-アミノピリジン、6-メチル-2-アミノピリジン、6-エチル-2-アミノピリジン、6-n-ヘキシル-2-アミノピリジン、6-n-オクチル-2-アミノピリジン、6-n-デシル-2-アミノピリジン、2-メチル-3-アミノピリジン、2-エチル-3-アミノピリジン、2-n-ヘキシル-3-アミノピリジン、2-n-オクチル-3-アミノピリジン、2-n-デシル-3-アミノピリジン、4-メチル-3-アミノピリジン、4-エチル-3-アミノピリジン、4-n-ヘキシル-3-アミノピリジン、4-n-オクチル-3-アミノピリジン、4-n-デシル-3-アミノピリジン、6-メチル-3-アミノピリジン、6-エチル-3-アミノピリジン、6-n-ヘキシル-3-アミノピリジン、6-n-オクチル-3-アミノピリジン、6-n-デシル-3-アミノピリジン、2-メチル-4-アミノピリジン、2-エチル-4-アミノピリジン、2-n-ヘキシル-4-アミノピリジン、2-n-オクチル-4-アミノピリジン、2-n-デシル-4-アミノピリジン、6-メチル-4-アミノピリジン、6-エチル-4-アミノピリジン、6-n-ヘキシル-4-アミノピリジン、6-n-オクチル-4-アミノピリジン、6-n-デシル-4-アミノピリジン、4-ヒドロキシ-2-アミノピリジン、4-メタノイル-2-アミノピリジン、4-カルバモイル-2-アミノピリジン、2-シアノ-2-アミノピリジン、6-ヒドロキシ-2-アミノピリジン、6-メタノイル-2-アミノピリジン、6-カルバモイル-2-アミノピリジン、6-シアノ-2-アミノピリジン、2-ヒドロキシ-3-アミノピリジン、2-メタノイル-3-アミノピリジン、2-カルバモイル-3-アミノピリジン、2-シアノ-3-アミノピリジン、4-ヒドロキシ-3-アミノピリジン、4-メタノイル-3-アミノピリジン、4-カルバモイル-3-アミノピリジン、4-シアノ-3-アミノピリジン、6-ヒドロキシ-3-アミノピリジン、6-メタノイル-3-アミノピリジン、6-カルバモイル-3-アミノピリジン、6-シアノ-3-アミノピリジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリジン、2-メタノイル-4-アミノピリジン、2-カルバモイル-4-アミノピリジン、2-シアノ-4-アミノピリジン、6-ヒドロキシ-4-アミノピリジン、6-メタノイル-4-アミノピリジン、6-カルバモイル-4-アミノピリジン、6-シアノ-4-アミノピリジン等が挙げられる。中でも、入手しやすく経済的である観点からアニリン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジンが好適に用いられる。

【0027】

アミン化合物の使用量は、2, 6-ジハロゲンピリジン類 1 モルに対して 0.5~1.5 モル、好ましくは 0.9~1.1 モルであることが望ましい。アミン化合物の使用量が 0.5 モル未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、アミン化合物の使用量が 1.5 モルを超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

本発明で用いられる混合触媒としては、パラジウム化合物とホスフィン化合物とを含むものである。

【0028】

パラジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロパラジウム (IV) 酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム (IV) 酸カリウム等の 4 価のパラジウム化合物；塩化パラジウム (II)、臭化パラジウム (II)、酢酸パラジウム (II)、パラジウムア

セチルアセトナート (II)、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (II)、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリ-*o*-トリルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム (II)、ジクロロ (シクロオクター-1, 5-ジエン) パラジウム (II)、パラジウムトリフルオロアセテート (II) 等の2価パラジウム化合物; トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウムクロロホルム錯体 (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 等の0価パラジウム化合物等が挙げられる。中でも、高い反応活性を有する観点から0価パラジウム化合物が好ましい。この中でも、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0) が最も反応活性が高く好適に用いられる。

【0029】

パラジウム化合物の使用量は、2, 6-ジハロゲノピリジン類に対して、パラジウム換算で0.01~20モル%、好ましくは0.02~5モル%であることが望ましい。パラジウム化合物の使用量が0.01モル%未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、パラジウム化合物の使用量が20モル%を超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でなくなるおそれがある。

【0030】

一方、ホスフィン化合物としては、例えば、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、N, N'-ジメチル-1-[1', 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセニル] 等の2座配位子としてのキレート能を有するホスフィン化合物が挙げられる。中でも、高い反応活性を有する観点から2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチルが好適に用いられる。

【0031】

ホスフィン化合物の使用量は、パラジウム化合物1モルに対して0.1~10モル、好ましくは0.5~5モルであることが望ましい。ホスフィン化合物の使用量が0.1モル未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、ホスフィン化合物の使用量が10モルを超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0032】

上記パラジウム化合物と上記ホスフィン化合物は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

本発明で用いられる塩基としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-*tert*-ブトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。なお、これら塩基は、アルカリ金属、水素化アルカリ金属および水酸化アルカリ金属とアルコールから調製して反応系に添加してもよい。

【0033】

塩基の使用量は、2, 6-ジハロゲノピリジン類1モルに対して、2モル以上、好ましくは2~10モルであることが望ましい。塩基の使用量が2モル未満の場合、収率が低下するおそれがある。

本発明において、反応は不活性溶媒中で行われる。不活性溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒; アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等が挙げられる。中でも、溶媒のリサイクルが容易であることから、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が好適に用いられる。

【0034】

反応温度は20~250℃、好ましくは50~150℃であることが望ましい。反応温度が20℃より低い場合、反応に長時間を要するおそれがある。また、反応温度が250℃より高い場合、副反応が起り、収率が低下するおそれがある。反応時間は、反応温度

により異なるが、通常 1～20 時間である。

かくして得られたポリアミノピリジン類は、例えば、アンモニア水／メタノールの混合溶媒等を添加してポリアミノピリジン類を析出させ、ろ過、洗浄して触媒等を除去後、乾燥することにより単離することができる。

【実施例】

【0035】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例で得られたポリアミノピリジン類の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、N，N-ジメチルホルムアミドを溶出液として 30℃ にて測定し、標準ポリスチレンを基準にして算出した。

【0036】

実施例 1

冷却管、温度計を備え付けた 1 L 容の四つ口フラスコに、2，6-ジクロロピリジン 12.83 g（86.7 ミリモル）、アニリン 8.06 g（86.7 ミリモル）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）1.98 g（2.16 ミリモル）、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1，1'-ビナフチル 4.05 g（6.50 ミリモル）、ナトリウム-tert-ブトキシド 25.00 g（260.1 ミリモル）およびトルエン 800 mL を仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で 100℃ まで昇温し、100℃ で 8 時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液を 28 重量% アンモニア水／メタノール混合溶媒 2 L（容積比 1／4）に添加して、析出物をろ別して粗ポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）を得た。得られた粗ポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）を 28 重量% アンモニア水／メタノール混合溶媒 0.5 L（容積比 1／4）で洗浄し、さらにメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、茶褐色粉体のポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）14.49 g を得た（収率 99.5%）。また、得られたポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）の数平均分子量は 4500 であった。

【0037】

得られたポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）は、下記の物性を有することから同定することができた。

IR (KBr) : 3058、1568、1494、1415、1351、1261、1157、1072、778、730、695 (cm^{-1})

元素分析 (重量%)	理論値	C : 77.9	H : 4.8	N : 16.5	Cl : 0.8
	測定値	C : 78.6	H : 4.7	N : 16.0	Cl : 0.7

【0038】

実施例 2

実施例 1 において、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）の量を 0.99 g（1.08 ミリモル）、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1，1'-ビナフチルの量を 2.03 g（3.25 ミリモル）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）12.65 g を得た（収率 86.9%）。また、得られたポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）の数平均分子量は 5500 であった。

【0039】

実施例 3

実施例 1 において、2，6-ジクロロピリジン 12.83 g（86.7 ミリモル）に代えて 2，6-ジプロモピリジン 20.55 g（86.7 ミリモル）を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）14.56 g を得た（収率 100%）。また、得られたポリ（2-（N-フェニル）アミノピリジン）の数平均分子量は 6500 であった。

【0040】

実施例 4

冷却管、温度計を備え付けた 1 L 容の四つ口フラスコに、2，6-ジクロロピリジン 1

2. 83 g (86. 7ミリモル)、2-アミノピリジン 8. 16 g (86. 7ミリモル)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0) 1. 98 g (2. 16ミリモル)、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル 4. 05 g (6. 50ミリモル)、ナトリウム-tert-ブトキシド 25. 00 g (260. 1ミリモル) およびトルエン 800 mL を仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で 100℃まで昇温し、100℃で 8 時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液を 28 重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒 2 L (容積比 1/4) に添加して、析出物をろ別して粗ポリ (2- (N-2-ピリジル) アミノピリジン) を得た。得られた粗ポリ (2- (N-2-ピリジル) アミノピリジン) を 28 重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒 0. 5 L (容積比 1/4) で洗浄し、さらにメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、茶褐色粉体のポリ (2- (N-2-ピリジル) アミノピリジン) 13. 25 g を得た (収率 90. 4%)。また、得られたポリ (2- (N-2-ピリジル) アミノピリジン) の数平均分子量は 3500 であった。

【0041】

得られたポリ(2-(N-2-ピリジル)アミノピリジン)は、下記の物性を有することから同定することができた。

IR (KBr) : 1465、1597、1557、1434、865、701 (cm^{-1})

元素分析 (重量%)	理論値	C : 70.3	H : 4.1	N : 24.6	Cl : 1.0
	測定値	C : 71.0	H : 4.5	N : 23.4	Cl : 1.1

【0042】

比較例（特許文献 1 の方法）

冷却管、温度計を備え付けた1 L容の四つ口フラスコに、2-アミノピリジン15.0 g (160ミリモル)、塩化鉄(FeCl_3) 8.11 g (50ミリモル) およびトルエン800 mLを仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で100℃まで昇温し、100℃で6時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ろ過して粗ポリアミノピリジンを得た。得られた粗ポリアミノピリジンを28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒2 L (容積比1/4) で洗浄し、さらにメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、黄土色粉末のポリアミノピリジン12.60 gを得た(収率83.67%)。なお、得られたポリマーは、N,N-ジメチルホルムアミドには溶解しなかったため、GPCにより数平均分子量を測定することができなかった。

【0043】

評価

実施例および比較例で得られたポリアミノピリジン類の各種溶媒に対する溶解性を評価した。テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ジクロロメタンおよび水にそれぞれ樹脂濃度が1重量%となるように溶解し、溶液の状態を目視で観察した。なお、完全に溶解する場合を○、不完全にする場合を△、全く溶解しない場合を×と評価した。

【0 0 4 4】

【表 1】

	溶媒				
	テトラヒドロフラン	トルエン	キシレン	ジクロロメタン	水
実施例 1	○	○	○	○	×
実施例 2	○	○	○	○	×
実施例 3	○	○	○	○	×
実施例 4	△	△	△	△	○
比較例	×	×	×	×	×

【 0 0 4 5 】

表 1 より、実施例 1 ～ 3 で得られたポリアミノピリジン類は、種々の有機溶媒に溶解することがわかる。また、実施例 4 で得られたポリアミノピリジン類は、水に溶解することがわかる。これに対し、従来法によるポリアミノピリジンは試験したいずれの溶媒に対しても溶解性が劣っていた。

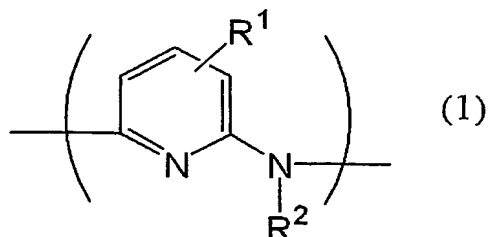
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 種々の溶媒への溶解性に優れたポリアミノピリジン類およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) ;

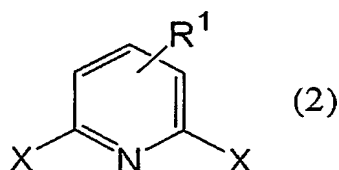
【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいピリジル基を示す。)

で表される構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類。一般式 (2) ;

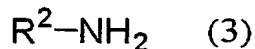
【化 2】



(式中、 R^1 は前記一般式 (1) と同様である。また、X はハロゲン原子を示す。)

で表される 2, 6-ジハロゲノピリジン類と一般式 (3) ;

【化 3】



(式中、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。)

で表されるアミン化合物とを、パラジウム化合物とホスフィン化合物とを含む混合触媒と塩基の存在下、反応させることを特徴とする前記一般式 (1) で表される構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類の製造方法。

【選択図】 なし。

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 191502
【提出日】 平成16年 9月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-340676
【承継人】
 【持分】 30/100
 【識別番号】 304021417
 【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号
 【氏名又は名称】 国立大学法人東京工業大学
【承継人代理人】
 【識別番号】 100081422
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 光雄
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106231
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 矢野 正樹
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 0410655

特願 2 0 0 3 - 3 4 0 6 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 9 5 6 6 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
氏 名	住友精化株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.